

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-153811

⑬ Int. Cl.⁹

C 01 B 31/04
C 09 C 1/46

識別記号

1 0 1 Z
P B D

庁内整理番号

8821-4G
7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月13日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全13頁)

⑮ 発明の名称 熱膨張性黒鉛及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-306802

⑰ 出 願 昭63(1988)12月6日

⑱ 発 明 者	鈴 木	武 嗣	福島県いわき市小名浜字高山34番地	日本化成株式会社内
⑱ 発 明 者	坂 上	春 雄	福島県いわき市小名浜字高山34番地	日本化成株式会社内
⑱ 発 明 者	井 幡	聡	福島県いわき市小名浜字高山34番地	日本化成株式会社内
⑱ 発 明 者	高 木	勉	福島県いわき市小名浜字高山34番地	日本化成株式会社内
⑲ 出 願 人	日本化成株式会社			福島県いわき市小名浜字高山34番地
⑳ 代 理 人	弁理士 小松 秀岳			外2名

明 細 書

1. 発明の名称

熱膨張性黒鉛及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 熱膨張性黒鉛がアルカリ金属を含有しており、該熱膨張性黒鉛に含有される層間化合物を形成している硫酸以外の硫酸根に対するアルカリ金属のモル比が1以上であることを特徴とする熱膨張性黒鉛。
- (2) アルカリ金属がNaまたはKであることを特徴とする上記請求項(1)記載の熱膨張性黒鉛。
- (3) 黒鉛を遊離酸と酸化剤の混合物で処理した後、反応した黒鉛を水で洗浄し、ついで乾燥させる際、被洗浄物固形分に対する遊離酸の量が1mol/kg以下となるまで洗浄した後、遊離硫酸に対しアルカリ金属のモル比が2以上となるようにアルカリ金属化合物の水溶液中で中和せしめ、ついで乾燥することを特徴とする熱膨張性黒鉛の製造方法。
- (4) アルカリ金属がNa、Kであることを特徴と

する上記請求項(3)記載の熱膨張性黒鉛の製造方法。

- (5) アルカリ金属化合物が水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸塩から選ばれた1種またはそれ以上のものであることを特徴とする上記請求項(3)または(4)記載の熱膨張性黒鉛の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱膨張性黒鉛に関する。本発明の熱膨張性黒鉛はアルカリ金属によってpHが制御されているので、経時安定性が高く、各種の用途に有利に使用される。

〔従来の技術〕

熱膨張性黒鉛は、高温に加熱すると瞬時にして元の体積の数10～数100倍に膨張し、この膨張した黒鉛はプレスすることにより、バインダーを使わず可撓性に優れた黒鉛シートが得られることから、工業的に重要な素材として良く知られている。

この熱膨張性黒鉛は、通常、天然黒鉛、熱分

解黒鉛、キャッシュ黒鉛などの黒鉛を、濃厚な硫酸と強い酸化剤との混合物で処理した後、水洗し、乾燥して得られるが、黒鉛の層間に存在する硫酸の他に遊離硫酸を含有するため酸性を呈している。

この酸性度は、水洗工程を繰り返して行い、遊離硫酸を除去することにより、理論的には中性にすることが可能と考えられるが、かかる処理を加えることは主として経済性の観点から全く実用性が認められず、工業的には、通常、熱膨張性黒鉛の1重量%濃度の水分散液のpHが2.5～3.5程度のものが使用されている。熱膨張性黒鉛は上記のよう黒鉛シートに用いられる以外に、例えば米国特許第3,574,844号に記載されているように、グリース、タール、アスファルト、ポリエステル、ポリスチレン等の高分子化合物、或いはフィルム形成用ラテックス又はエマルジョンの難燃化剤として用いられている。

しかしながら、従来の方法で得られた熱膨張

性黒鉛は酸性が強いために、このものを水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時、これらのものの安定性を阻害したり、あるいはプラスチック製品に添加し、高温で加工する際に成型加工用の機械部品を腐蝕させたりするという問題があった。

この問題を解決する方法として、前記米国特許第3,574,844号には熱膨張性黒鉛を添加する前のラテックスにアンモニアを添加するか熱膨張性黒鉛を予めアンモニアと接触させてラテックスに添加する方法が記載されている。しかしながら、この方法によってもエマルジョンやラテックスの不安定化の防止、発錆の防止には必ずしも十分でないばかりでなく、アンモニアで処理された熱膨張性黒鉛は空气中に放置されたとき、経時的にその酸性度が増す傾向があった。

その理由として、アンモニアによる中和により生成するとみられる硫酸アンモニウムが、プラスチック加工の際の温度条件下で分解するた

め、あるいは空气中でアンモニアを放出するために中和の効果が低減するために引き起されると考えられる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上記遊離硫酸の含有量が少なく、かつ、経時的にその酸性度が変化することがなく水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時にそれらの安定性を阻害することのない熱膨張性黒鉛を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、熱膨張性黒鉛中の遊離硫酸に対してアルカリ金属化合物を作用させ、該膨張性黒鉛に含まれる遊離硫酸とアルカリ金属の量を制御することにより、上記の課題を解決しようとするものである。即ち本発明は、

- (1) 熱膨張性黒鉛がアルカリ金属を含有しており、該熱膨張性黒鉛に含有される層間化合物を形成している硫酸以外の硫酸根に対するアルカリ金属のモル比が1以上であることを特徴とする熱

膨張性黒鉛。

- (2) アルカリ金属がNaまたはKであることを特徴とする上記(1)項記載の熱膨張性黒鉛。
 - (3) 黒鉛を濃硫酸と酸化剤の混合物で処理した後、反応した黒鉛を水で洗浄し、ついで乾燥させる際、被洗浄物固形分に対する遊離硫酸の量が1g/1kg以下となるまで洗浄した後、遊離硫酸に対しアルカリ金属のモル比が2以上となるようにアルカリ金属化合物の水溶液で中和せしめ、ついで乾燥することを特徴とする熱膨張性黒鉛の製造方法。
 - (4) アルカリ金属がNa、Kであることを特徴とする上記(3)項記載の熱膨張性黒鉛の製造方法。
 - (5) アルカリ金属化合物が水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸塩から選ばれた1種またはそれ以上のものであることを特徴とする上記(3)項または(4)項記載の熱膨張性黒鉛の製造方法
- を要旨とするものである。
- 〔発明の具体的な構成〕

熱膨張性黒鉛は、広義には種々の方法でつく

られ、多様な組成物をあげることができるが、本発明に於いては、天然黒鉛、熱分解黒鉛、メッシュ黒鉛などの黒鉛を、濃厚な硫酸と強い酸化剤との混合物で処理した後、水洗し、乾燥することにより熱膨張性黒鉛を製造する。

この熱膨張性黒鉛は、およそ500℃以上に急激に加熱することによりC軸方向に数10～数100倍に膨張する性質を有するものである。

本発明の熱膨張性黒鉛の、原料黒鉛、酸処理方法には特に制限はないが、その特性としては、1000℃で10秒間、急激に加熱するときの膨張度が50～250ml/grであることが望ましい。

このような熱膨張性黒鉛は、例えば、98%濃硫酸と80%過酸化水素水の混合物中におよそ20～100メッシュに粉砕された黒鉛を、45℃以下で10分～30分接触させ、ついで反応生成物を水洗し、濾別してから乾燥を行うことにより製造されるが、このようにして得られた熱膨張性黒鉛には、黒鉛層間化合物として黒鉛層の内部に取り込まれた硫酸と固体表面に付着している少

量の遊離硫酸が存在する。そしてこの少量の遊離硫酸が酸性を呈し、前記のような問題を引き起こすものと考えられる。

本発明でいう「遊離硫酸」とは、層間化合物を形成している硫酸以外の付着硫酸のことであり、この遊離硫酸は熱膨張性黒鉛を水に分散させた状態で10分間程度保持した後にアルカリ滴定によって測定される。アルカリ滴定に際しては、1～5%濃度程度に調整すると滴定操作を行い易い。

本発明の熱膨張性黒鉛は、そこに含有される層間化合物を形成している硫酸以外の硫酸根に対してアルカリ金属の量がモル比で1以上であることが必要であり、該硫酸根の量及びアルカリ金属量の測定方法は次のようにして行われる。

即ち、熱膨張性黒鉛1grを100mlのメスフラスコに採り50mlの脱イオン水を加え、10分間振とうした後、脱イオン水により100mlにメスアップし、濾紙で濾過する。濾液の一部を取り、

塩化バリウムの水溶液を加えて硫酸バリウムを生成させ、吸光光度計により比濁分析を行って遊離硫酸量を測定する。一方、濾液の一部に塩酸を加えて常法に従い原子吸光分析によってアルカリ金属量を測定する。

本発明の熱膨張性黒鉛は、原料黒鉛と酸化剤を含んだ硫酸との反応生成物を洗浄する際、被洗浄物固形分に対する遊離酸の量が1mol/kg以下となるまで洗浄した後、固形分を濾別し、アルカリ金属化合物の水溶液と接触せしめ、ついで過剰の水分を除去した後乾燥するか、あるいは物固形分に対し遊離酸の量1mol/kg以下となるまで洗浄した後、濾別して得られる湿潤状態のケーキをアルカリ金属化合物の水溶液と混合してから再び濾別し、ついで乾燥することにより製造される。

乾燥は、気流乾燥器を用いるのが好適であり、乾燥の程度としては水分が1%前後になるまで行うのが、種々の用途に適用しやすいため望ましい。

洗浄を被洗浄固形分に対し遊離酸の量が1mol/kg以下となるまで洗浄を行わずにアルカリ金属化合物の水溶液と接触させると、原料黒鉛に含有されている各種元素が、黒鉛の酸処理により酸処理液中に溶出し、アルカリ金属化合物の水溶液との接触により水酸化物になるなどの反応が起こり、除去しにくい不純物として熱膨張性黒鉛に含有されることになり、熱膨張性黒鉛の特性を低下させるばかりでなく、生成した水酸化物が濾過工程で濾材の目詰まりを引き起こし、濾過性が極めて悪くなるので好ましくない。

被洗浄固形分の遊離酸量の測定は、水洗工程または濾過工程から湿潤状態のケーキを採取し、吸引濾過により脱水した後、その5grを熱風循環式乾燥器中で105℃において2時間保持、乾燥した後、デシケーター中で冷却してからN/2～N/10のアルカリ水溶液で滴定することによって測定される。

本発明で使用するアルカリ金属化合物は、

Na, Kの水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸塩から選ばれた1種またはそれ以上の組合せである。

本発明の熱膨張性黒鉛は、熱膨張性黒鉛に含まれる遊離硫酸とアルカリ金属化合物との反応により形成される塩を含有しているが、一部は中和に使用した過剰の水酸化物、あるいは炭酸塩などの形でアルカリ金属を含有していても良い。腐蝕化合物を形成している硫酸以外の硫酸根に対するアルカリ金属のモル比が1未満では黒鉛中に残存する遊離硫酸により熱膨張性黒鉛の酸性度の改善が不十分となり、これを水性エマルジョン等に加したときの該エマルジョンの安定性を維持できない。即ち本発明の熱膨張性黒鉛は、熱膨張性黒鉛の1重量%濃度の水分散液が4.5以上であることが望ましい。例えば遊離硫酸をアルカリ金属塩水溶液で処理する際、遊離硫酸に対するアルカリ金属のモル比が2の場合、反応系の液のpHは概ねpH7となるが、乾燥後の熱膨張性黒鉛の1重量%濃度の水分散

液のpHは4.5程度となる。該熱膨張性黒鉛のpHが4.5より低い場合、水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時、これらのものの安定性阻害を改善する効果が低く、所望の効果が十分期待できない。

尚、pHの上限は特にないが、例えばpHが12を超えるような場合は、過剰なアルカリ金属を含むことになるので、通常pH値として4.5~11が好ましい範囲である。

本発明の熱膨張性黒鉛の1重量%濃度の水分散液のpHは、測定すべき熱膨張性黒鉛1grを99grの脱イオン水に投入し、10分間攪拌した後、pH電極により測定される。尚、この測定に際して使用される脱イオン水はそれ自体のpHが5.5~7.0の範囲になければならない。

本発明の熱膨張性黒鉛は、熱膨張させた後、従来公知の工業材料として用いられることはいうまでもないが、難燃化剤としても有用であり、特に、ポリアクリ酸、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂エマルジョンに添加したとき、そのエマル

ジョンの安定性、を損うようなことがない。更に、設備等の腐蝕を起こしにくいという利点を有するものである。

[実施例]

以下本発明を実施例等により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

尚、実施例中の「部」はすべて重量部である。

実施例1~4

(熱膨張性黒鉛の製造)

固定炭素分90%、灰分8%であるカナダ産の天然鱗片状黒鉛(粒度:38メッシュ~80メッシュ)400部を98%硫酸1500部、80%過酸化水素水20部の混合液に加えて、30~35度で15分間反応させた。ついで反応物に1500部の30%硫酸を加えて希釈した後、ガラス繊維濾紙(GA100)を用いてヌッチュで吸引濾過し残さをとり出した。この濾過残さの50部づつを4回に分け採り、それぞれを下記第1表に示す量の水中に投入し、30秒間かき混ぜ洗浄した後、再び吸引濾過によ

り残さを分離した。4種類の残さの各々から、5grを取り、これらを熱風循環乾燥器で105℃、2時間乾燥したものについてアルカリ滴定しそれぞれの遊離硫酸の含有量を測定した。

さらに上記の水洗後吸引濾過した4種類の濾過残さの残部各40部を乾燥処理を施さずに、これに100部の水と上記熱膨張性黒鉛の固形分中の遊離硫酸の量に基づき、未乾燥の熱膨張性黒鉛の遊離硫酸の量を算出し、この遊離硫酸に対するアルカリ金属のモル比が2以上となるようにN/5水酸化アルカリ水溶液を加えて10分間攪拌した後、ガラス繊維濾紙(GA100)を用いてヌッチュで吸引濾過を行い、取り出した濾過残さを105℃の熱風循環式乾燥器中で約90分乾燥し、4種類の熱膨張性黒鉛を得た。

また、このようにして得られた熱膨張性黒鉛について、別途、その1grを100mlのメスフラスコに採り、50mlの脱イオン水を加えて、10分間攪とうした後、脱イオン水により100mlにメスアップしたNo.131濾紙で濾過し、濾液の一部

を取り、塩化バリウムの水溶液を加えて硫酸バリウムを生成させ、吸光光度計により比濁分析を行なって、遊離硫酸量を測定した。また、濾液の別の一部には塩酸を加えて常法に従い原子吸光分析によってアルカリ金属量を測定した。

水及び水酸化アルカリ水溶液の量、遊離硫酸の測定値、中和に用いたアルカリ金属水酸化物の種類、中和時遊離硫酸とアルカリ金属とのモル比、中和後の透過性、並びに得られた熱膨張性黒鉛の硫酸根含量、アルカリ金属含量及びそのモル比を、まとめて第1表に示した。

また、ここで得た熱膨張性黒鉛の1重量%水分散液のpH及びここで得た熱膨張性黒鉛50grを直径20cm、深さ4cmのシャーレ中に入れて室温で開放下で1週間保存した後のpHの測定値を併せて第1表に示す。

＜水性塗料に対する添加試験＞

実施例1～4で得た熱膨張性黒鉛を、市販の水性アクリル系塗料の固形分に対して40%添加し、室温でホモミキサーを用いて高速攪拌を行

い均一なスラリーを得た。配合処方第2に示した。

このものを室温に放置して経時変化を調べた。

室温で3日間放置し、そのときの状態を次の2段階で表した。

- 1)スラリーをガラス棒で手動操作により攪拌したときの粘度、分散性が、試験開始時とほぼ同等のもの…安定
- 2)スラリーが、ゲル状を呈しているもの…ゲル化また、ゲル化しているものについては、ゲル化に至るまでのおよそ時間を示した。

この試験結果を第2表に示した。

第2表に示されるように、本発明の熱膨張性黒鉛はアクリル系塗料に添加しても安定性を損わないことが認められる。

＜金属面に対する腐蝕性試験＞

実施例1～4で得た熱膨張性黒鉛を用いて、100℃、72時間に於ける軟鋼製テストピースによる腐蝕性試験を実施した。

試験方法は次の通りである。

金属面のほぼ5～20%に、腐蝕の認められるもの … +

金属面のほぼ全面に腐蝕、錆の認められるもの … ++

比較例1～3

＜熱膨張性黒鉛の製造＞

実施例1～4と同様にして黒鉛を処理して、中和を行わない例（比較例1）、アルカリ金属の代わりにアンモニアを用いて中和した例（比較例2）及び遊離硫酸の量が1mol/kgをこえた例（比較例3）について結果を第1表にまとめて示した。

＜水性塗料に対する添加試験＞

比較例1～2で得た熱膨張性黒鉛を用いて、実施例1～4と同様に試験を行った。また、ブランクテストとして熱膨張性黒鉛を添加しないで試験を行った。結果を第2表にまとめて示した。

＜金属面に対する腐蝕性試験＞

比較例1～2で得た熱膨張性黒鉛を用いて、

実施例1～4で得た熱膨張性黒鉛各3gr、水0.5grを良く攪拌して直径70mm、容量100mlの18-8ステンレスカップに入れその上部にステンレス製金網で作製した支持台を置き、その支持台上に巾×長さ×厚さ＝25mm×50mm×1.5mmのテストピースを載せ、さらにステンレスカップの上端を市販の家庭用ラップフィルムで覆い100℃に保たれたオープン中に72時間保持した。なお、熱膨張性黒鉛と支持台との間隔は約15mm、テストピースの上面とラップフィルムとの間隔は20mmとし、熱膨張性黒鉛とテストピースとは直接接触しない状態においた。

72時間後のテストピースの下面（熱膨張性黒鉛との対向面）を目視観察し、試験結果は、+、+、+、±、-の4段階で表し、第3表に示した。評価の基準は次のとおりである。また試験は3回行った。

金属面が試験前とほぼ同等のもの … -

金属面に数個の点状の腐蝕、錆の見られるもの … ±

第2表 水性塗料の安定性試験結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	ブランク
材料1#1	20部	20部	20部	20部	20部	20部	20部
熱膨張性増粘剤	3部	3部	3部	3部	3部	3部	...
安定性	安定	安定	安定	安定	安定	安定	安定
材料2#2	20部	20部	20部	20部	20部	20部	20部
熱膨張性増粘剤	2.7部	2.7部	2.7部	2.7部	2.7部	2.7部	...
安定性	安定	安定	安定	安定	安定	安定	安定

同位) 安定

製造) #1: アクリル系水性ニス塗料、アトム化学塗料株式会社「アトムス水性ニス、クリアNo.1」

固形分37% pH=6.7

#2: アクリル系水性ニス塗料、御アサヒペーパー「水性ニス」クリアタイプ

固形分34% pH=6.5

第3表 金属面の腐蝕性

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	ブランク
腐蝕の程度	No.1	-	-	-	++	+	-
	No.2	±	-	-	+	+	-
	No.3	-	-	-	++	+	-
(総合判定)		-	-	-	++	+	-

特開平2-153811(6)

実施例1～4と同様に試験を行った。また、ブランクテストとして熱膨張性増粘剤を添加しないでテストを行った。結果を第3表にまとめて示した。

第1表 熱膨張性増粘剤の製造条件及び製品の性状

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
水(部)	600	600	200	600	600	600	100
水酸化アルカリ水溶液	50	100	410	100	...	120	920
遊離塩素(部/100g)	0.21	0.22	0.85	0.22	0.22	0.22	1.75
遊離塩素:アルカリ金属(モル比)	1:2.0	1:3.8	1:3.9	1:4.0	...	1:4.2	1:4.2
アルカリの種類	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	...	アンモニア	NaOH
中和後の濃度	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
遊離塩素(X)	0.29	0.29	1.18	0.31	1.41
アルカリ金属(X)	0.075	0.18	0.87	0.42	1.80
遊離塩素:アルカリ金属(モル比)	1:1.1	1:2.7	1:3.2	1:3.4	1:4.9
安定後のpH	4.5	6.7	8.2	8.3	3.2	7.2	7.1
同一遊離後のpH	4.5	8.7	8.2	8.2	3.2	5.0	7.1

(注) 1)熱膨張性増粘剤の固形分1%に於ける遊離塩素のモル比

#2 Na/アンモニア水を使用

特開平2-153811(7)

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によって得られる熱膨張性黒鉛はアルカリ金属によってpHがほぼ4.5以上に制御されているので、その経時変化が少なく、水性ペイントなど酸性物質により安定性を損われやすい製品に直接添加できるという効用がある。

更に、ポリオレフィン等の成型加工時に加工設備の腐蝕を引き起こしにくいことから有利に使用できる。

特許出願人 日本化成株式会社
代理人 弁理士 小松 秀 岳
代理人 弁理士 旭 宏
代理人 弁理士 加々美 紀 雄

手続補正書 (自発)

平成1年1月24日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示
昭和63年特許願第306802号

2. 発明の名称
熱膨張性黒鉛及びその製造方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 日本化成株式会社

4. 代 理 人
〒107 (電話586-8854)
住 所 東京都港区赤坂4丁目13番5号
氏 名 赤坂オフィスハイム
(7889) 弁理士 小 松 秀 岳

住 所 同 所
氏 名 (8929) 弁理士 旭 宏

住 所 同 所
氏 名 (9470) 弁理士 加々美 紀 雄

5. 補正の対象
明細書全文

6. 補正の内容
別紙のとおり

明 細 書

1. 発明の名称

熱膨張性黒鉛及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 熱膨張性黒鉛がアルカリ金属を含有しており、該熱膨張性黒鉛に含有される陽離化合物を形成している硫酸以外の硫酸根に対するアルカリ金属のモル比が1以上であることを特徴とする熱膨張性黒鉛。
- (2) アルカリ金属がNaまたはKであることを特徴とする上記請求項(1)記載の熱膨張性黒鉛。
- (3) 黒鉛を遊離酸と酸化剤の混合物で処理した後、反応した黒鉛を水で洗浄し、ついで乾燥させる際、被洗浄物固形分に対する遊離硫酸の量が1g/1kg以下となるまで洗浄した後、遊離硫酸に対しアルカリ金属のモル比が2以上となるようにアルカリ金属化合物の水溶液で中和せしめ、ついで乾燥することを特徴とする熱膨張性黒鉛の製造方法。
- (4) アルカリ金属がNa、Kであることを特徴と

する上記請求項(3)記載の熱膨張性黒鉛の製造方法。

- (5) アルカリ金属化合物が水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸塩から選ばれた1種またはそれ以上のものであることを特徴とする上記請求項(3)または(4)記載の熱膨張性黒鉛の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱膨張性黒鉛に関する。本発明の熱膨張性黒鉛はアルカリ金属によってpHが制御されているので、経時安定性が高く、各種の用途に有利に使用される。

〔従来の技術〕

熱膨張性黒鉛は、高温に加熱すると瞬時にして元の体積の数10～数100倍に膨張し、この膨張した黒鉛はプレスすることにより、バインダーを使わず可撓性に優れた黒鉛シートが得られることから、工業的に重要な素材として良く知られている。

この熱膨張性黒鉛は、通常、天然黒鉛、熱分

解黒鉛、キャッシュ黒鉛などの黒鉛を、濃厚な硫酸と強い酸化剤との混合物で処理した後、水洗し、乾燥して得られるが、黒鉛の層間に存在する硫酸の他に遊離硫酸を含有するため酸性を呈している。

この酸性度は、水洗工程を繰り返して行い、遊離硫酸を除去することにより、理論的には中性にすることが可能と考えられるが、かかる処理を加えることは主として経済性の観点から全く実用性が認められず、工業的には、通常、熱膨張性黒鉛の1重量%濃度の水分散液のpHが2.5～3.5程度のものが使用されている。熱膨張性黒鉛は上記のような黒鉛シートに用いられる以外に、例えば米国特許第3,574,844号に記載されているように、グリース、タール、アスファルト、ポリエステル、ポリスチレン等の高分子化合物、或いはフィルム形成用ラテックス又はエマルジョンの難燃化剤として用いられている。

しかしながら、従来の方法で得られた熱膨張

性黒鉛は酸性が強いために、このものを水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時、これらのものの安定性を阻害したり、あるいはプラスチック製品に添加し、高温で加工する際に成型加工用の機械部品を腐蝕させたりするという問題があった。

この問題を解決する方法として、前記米国特許第3,574,844号には熱膨張性黒鉛を添加する前のラテックスにアンモニアを添加するか熱膨張性黒鉛を予めアンモニアと接触させてラテックスに添加する方法が記載されている。しかしながら、この方法によってもエマルジョンやラテックスの不安定化の防止、発錆の防止には必ずしも十分でないばかりでなく、アンモニアで処理された熱膨張性黒鉛は空气中に放置されたとき、経時的にその酸性度が増す傾向があった。

その理由として、アンモニアによる中和により生成するとみられる硫酸アンモニウムが、プラスチック加工の際の温度条件下で分解するため、あるいは空气中でアンモニアを放出するた

めに中和の効果が低減するために引き起されることが考えられる。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、上記遊離硫酸の含有量が少なく、かつ、経時的にその酸性度が変化することがなく水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時にそれらの安定性を阻害することのない熱膨張性黒鉛を提供しようとするものである。

[課題を解決するための手段]

本発明は、熱膨張性黒鉛中の遊離硫酸に対してアルカリ金属化合物を作用させ、該熱膨張性黒鉛に含まれる遊離硫酸とアルカリ金属の量を制御することにより、上記の課題を解決しようとするものである。即ち本発明は、

- (1) 熱膨張性黒鉛がアルカリ金属を含有しており、該熱膨張性黒鉛に含有される層間化合物を形成している硫酸以外の硫酸根に対するアルカリ金属のモル比が1以上であることを特徴とする熱膨張性黒鉛。

- (2) アルカリ金属がNaまたはKであることを特徴とする上記(1)項記載の熱膨張性黒鉛。

- (3) 黒鉛を濃硫酸と酸化剤の混合物で処理した後、反応した黒鉛を水で洗浄し、ついで乾燥させる際、被洗浄物固形分に対する遊離硫酸の量が1mol/kg以下となるまで洗浄した後、遊離硫酸に対しアルカリ金属のモル比が2以上となるようにアルカリ金属化合物の水溶液で中和せしめ、ついで乾燥することを特徴とする熱膨張性黒鉛の製造方法。

- (4) アルカリ金属がNa、Kであることを特徴とする上記(3)項記載の熱膨張性黒鉛の製造方法。
- (5) アルカリ金属化合物が水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸塩から選ばれた1種またはそれ以上のものであることを特徴とする上記(3)項または(4)項記載の熱膨張性黒鉛の製造方法を要旨とするものである。

[発明の具体的な構成]

熱膨張性黒鉛は、広義には種々の方法でつくられ、多様な組成物をあげることができるが、

本発明に於いては、天然黒鉛、熱分解黒鉛、キッシュ黒鉛などの黒鉛を、濃厚な硫酸と強い酸化剤との混合物で処理した後、水洗し、乾燥することにより熱膨張性黒鉛を製造する。

この熱膨張性黒鉛は、およそ500℃以上に急激に加熱することによりC軸方向に数10～数100倍に膨張する性質を有するものである。

本発明の熱膨張性黒鉛の、原料黒鉛、酸処理方法には特に制限はないが、その特性としては、1000℃で10秒間、急激に加熱するときの膨張度が50～250ml/grであることが望ましい。

このような熱膨張性黒鉛は、例えば、98%濃硫酸と80%過酸化水素水の混合物中におよそ20～100メッシュに粉砕された黒鉛を、45℃以下で10分～30分接触させ、ついで反応生成物を水洗し、濾別してから乾燥を行うことにより製造されるが、このようにして得られた熱膨張性黒鉛には、黒鉛層間化合物として黒鉛層の内部に取り込まれた硫酸と固体表面に付着している少量の遊離硫酸が存在する。そしてこの少量の遊

離硫酸が酸性を呈し、前記のような問題を引き起こすものと考えられる。

本発明でいう「遊離硫酸」とは、層間化合物を形成している硫酸以外の付着硫酸のことであり、この遊離硫酸は熱膨張性黒鉛を水に分散させた状態で10分間程度保持した後にアルカリ滴定によって測定される。アルカリ滴定に際しては、1～5%濃度程度に調整すると滴定操作を行い易い。

本発明の熱膨張性黒鉛は、そこに含有される層間化合物を形成している硫酸以外の硫酸根（以下単に硫酸根という）に対してアルカリ金属の量がモル比で1以上であることが必要であり、該硫酸根の量及びアルカリ金属量の測定方法は次のようにして行われる。

即ち、熱膨張性黒鉛1grを100mlのメスフラスコに採り50mlの脱イオン水を加え、10分間振とうした後、脱イオン水により100mlにメスアップし、濾紙で濾過する。濾液の一部を取り、塩化バリウムの水溶液を加えて硫酸バリウムを

生成させ、吸光光度計により比濁分析を行って硫酸根の量を測定する。一方、濾液の一部に塩酸を加えて常法に従い原子吸光分析によってアルカリ金属量を測定する。

本発明の熱膨張性黒鉛は、原料黒鉛と酸化剤を含んだ硫酸との反応生成物を洗浄する際、被洗浄物固形分に対する遊離硫酸の量が1mol/kg以下となるまで洗浄した後、固形分を濾別し、アルカリ金属化合物の水溶液と接触せしめ、ついで過剰の水分を除去した後乾燥するか、あるいは被洗浄物固形分に対し遊離硫酸の量が1mol/kg以下となるまで洗浄した後、濾別して得られる湿潤状態のケーキをアルカリ金属化合物の水溶液と混合してから再び濾別し、ついで乾燥することにより製造される。

乾燥は、気流乾燥器を用いるのが好適であり、乾燥の程度としては水分が1%前後になるまで行うのが、種々の用途に適用しやすいため望ましい。

洗浄を被洗浄固形分に対し遊離硫酸の量が

1mol/kg以下となるまで洗浄を行わずにアルカリ金属化合物の水溶液と接触させると、原料黒鉛に含有されている各種元素が、黒鉛の酸処理により酸処理液中に溶出し、アルカリ金属化合物の水溶液との接触により水酸化物になるなどの反応が起こり、除去しにくい不純物として熱膨張性黒鉛に含有されることになり、熱膨張性黒鉛の特性を低下させるばかりでなく、生成した水酸化物が濾過工程で濾材の目詰まりを引き起こし、濾過性が極めて悪くなるので好ましくない。

被洗浄固形分の遊離硫酸量の測定は、水洗工程または濾過工程から湿潤状態のケーキを採取し、吸引濾過により脱水した後、その5grを熱風循環式乾燥器中で105℃において2時間保持、乾燥した後、デシケーター中で冷却してからN/2～N/10のアルカリ水溶液で滴定することによって測定される。

本発明で使用するアルカリ金属化合物は、Na、Kの水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸

塩から選ばれた1種またはそれ以上の組合せである。

本発明の熱膨張性黒鉛は、熱膨張性黒鉛に含まれる遊離硫酸とアルカリ金属化合物との反応により形成される塩を含有しているが、一部は中和に使用した過剰の水酸化物、あるいは炭酸塩などの形でアルカリ金属を含有していても良い。層間化合物を形成している硫酸以外の硫酸根に対するアルカリ金属のモル比が1未満では黒鉛中に残存する遊離硫酸により熱膨張性黒鉛の酸性度の改善が不十分となり、これを水性エマルジョン等に添加したときの該エマルジョンの安定性を維持できない。即ち本発明の熱膨張性黒鉛は、熱膨張性黒鉛の1重量%濃度の水分散液のpHが4.5以上であることが望ましい。例えば遊離硫酸をアルカリ金属塩水溶液で処理する際、遊離硫酸に対するアルカリ金属のモル比が2の場合、反応系の液のpHは概ねpH7となるが、乾燥後の熱膨張性黒鉛の1重量%濃度の水分散液のpHは4.5程度となる。該熱膨

張性黒鉛のpHが4.5より低い場合、水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時、これらのものの安定性阻害を改善する効果が低く、所望の効果が十分期待できない。

尚、pHの上限は特にないが、例えばpHが12を超えるような場合は、過剰なアルカリ金属を含むことになるので、通常pH値として4.5~11が好ましい範囲である。

本発明の熱膨張性黒鉛の1重量%濃度の水分散液のpHは、測定すべき熱膨張性黒鉛1grを99grの脱イオン水に投入し、10分間攪拌した後、pH電極により測定される。尚、この測定に際して使用される脱イオン水はそれ自体のpHが5.5~7.0の範囲になければならない。

本発明の熱膨張性黒鉛は、熱膨張させた後、従来公知の工業材料として用いられることはいうまでもないが、難燃化剤としても有用であり、特に、ポリアクリル酸、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂エマルジョンに添加したとき、そのエマルジョンの安定性を損うようなことがない。

更に、設備等の腐蝕を起こしにくいという利点を有するものである。

[実施例]

以下本発明を実施例等により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

尚、実施例中の「部」はすべて重量部である。

実施例1~4

＜熱膨張性黒鉛の製造＞

固定炭素分90%、灰分8%であるカナダ産出の天然薄片状黒鉛（粒度：36メッシュ〜80メッシュ）400部を98%硫酸1500部、60%過酸化水素水20部の混合液に加えて、30〜35度で15分間反応させた。ついで反応物に1500部の30%硫酸を加えて希釈した後、ガラス繊維濾紙（GA100）を用いてタッチェで吸引濾過し残さをとり出した。この濾過残さの50部づつを4回に分け採り、それぞれを下記第1表に示す量の水中に投入し、30秒間かき混ぜ洗浄した後、再び吸引濾過により残さを分離した。4種類の残さの各々から、

5grをとり、これらを熱風循環式乾燥器で105℃、2時間乾燥したものについてアルカリ滴定しそれぞれの遊離硫酸の含有量を測定した。

さらに上記の水洗後吸引濾過した4種類の濾過残さの残部各40部を乾燥処理を施さずに、これに100部の水と上記熱膨張性黒鉛の固形分中の遊離硫酸の量に基づき、未乾燥の熱膨張性黒鉛の遊離硫酸の量を算出し、この遊離硫酸に対するアルカリ金属のモル比が2以上となるようにN/5水酸化アルカリ水溶液を加えて10分間攪拌した後、ガラス繊維濾紙（GA100）を用いてタッチェで吸引濾過を行い、取り出した濾過残さを105℃の熱風循環式乾燥器中で約90分乾燥し、4種類の熱膨張性黒鉛を得た。

また、このようにして得られた熱膨張性黒鉛について、別途、その1grを100mlのメスフラスコに採り、50mlの脱イオン水を加えて、10分間振とうした後、脱イオン水により100mlにメスアップし、No.131濾紙で濾過し、濾液の一部を取り、塩化バリウムの水溶液を加えて硫酸バ

リウムを生成させ、吸光光度計により比濁分析を行なって、硫酸根の量を測定した。また、濾液の別の一部には塩酸を加えて常法に従い原子吸光分析によってアルカリ金属量を測定した。

水及び水酸化アルカリ水溶液の量、遊離硫酸の測定値、中和に用いたアルカリ金属水酸化物の種類、中和時遊離硫酸とアルカリ金属とのモル比、中和後の透過性、並びに得られた熱膨張性黒鉛の硫酸根含量、アルカリ金属含量及びそのモル比を、まとめて第1表に示した。

また、ここで得た熱膨張性黒鉛の1重量%水分散液のpH及びここで得た熱膨張性黒鉛50grを直径20cm、深さ4cmのシャーレ中に入れて室温で開放下で1週間保存した後のpHの測定値を併せて第1表に示す。

＜水性塗料に対する添加試験＞

実施例1～4で得た熱膨張性黒鉛を、市販の水性アクリル系塗料の固形分に対して40%添加し、室温でホモミキサーを用いて高速攪拌を行い均一なスラリーを得た。配合処方第2表に

実施例1～4で得た熱膨張性黒鉛各3gr、水0.5grを良く攪拌して直径70mm、容量100mlの18-8ステンレスカップに入れその上部にステンレス製金網で作製した支持台を置き、その支持台上に巾×長さ×厚さ=25mm×50mm×1.5mmのテストピースを載せ、さらにステンレスカップの上端を市販の家庭用ラップフィルムで覆い100℃に保たれたオープン中に72時間保持した。なお、熱膨張性黒鉛と支持台との間隔は約15mm、テストピースの上面とラップフィルムとの間隔は20mmとし、熱膨張性黒鉛とテストピースとは直接接触しない状態においた。

72時間後のテストピースの下面(熱膨張性黒鉛との対向面)を目視観察し、試験結果は、++、+、±、-の4段階で表し、第3表に示した。評価の基準は次のとおりである。また試験は3回行った。

金属面が試験前とほぼ同等のもの … -

金属面に数個の点状の腐蝕、錆の見られるもの … ±

示した。

このものを室温に放置して経時変化を調べた。

室温で3日間放置し、そのときの状態を次の2段階で表した。

1)スラリーをガラス棒で手動操作により攪拌したときの粘度、分散性が、試験開始時とほぼ同等のもの … 安定

2)スラリーが、ゲル状を呈しているもの … ゲル化。

ゲル化しているものについては、ゲル化に至るまでのおよその時間を示した。

この試験結果を第2表に示した。

第2表に示されるように、本発明の熱膨張性黒鉛はアクリル系塗料に添加しても安定性を損わないことが認められる。

＜金属面に対する腐蝕性試験＞

実施例1～4で得た熱膨張性黒鉛を用いて、100℃、72時間に於ける軟銅製テストピースによる腐蝕性試験を実施した。

試験方法は次の通りである。

金属面のほぼ5～20%に、腐蝕の認められるもの … +

金属面のほぼ全面に腐蝕、錆の認められるもの … ++

比較例1～3

＜熱膨張性黒鉛の製造＞

実施例1～4と同様に黒鉛を処理して、中和を行わない例(比較例1)、アルカリ金属の代わりにアンモニアを用いて中和した例(比較例2)及び遊離硫酸の量が1mol/kgをこえた例(比較例3)について結果を第1表にまとめて示した。

＜水性塗料に対する添加試験＞

比較例1～2で得た熱膨張性黒鉛を用いて、実施例1～4と同様に試験を行った。また、ブランクテストとして熱膨張性黒鉛を添加しないで試験を行った。結果を第2表にまとめて示した。

＜金属面に対する腐蝕性試験＞

比較例1～2で得た熱膨張性黒鉛を用いて、

第2表 水性塗料の安定性試験結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	ブランク
塗料1#1							
熱安定性試験	20部	20部	20部	20部	20部	20部	20部
安定性	安定	安定	安定	安定	安定	安定	安定
塗料2#2							
熱安定性試験	20部	20部	20部	20部	20部	20部	20部
安定性	安定	安定	安定	安定	安定	安定	安定

注) #1: アクリル系水性ニス塗料、アトム化学塗料製「アトム水性ニス、クリアNo.11」

図形分31% pH=8.7

#2: アクリル系水性ニス塗料、朝アサヒペン製「水性ニス」クリアタイプ

図形分34% pH=8.5

第3表 金属面の腐蝕性

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	ブランク
腐蝕の程度 No.1	-	-	-	-	++	+	-
No.2	±	-	-	-	+	+	-
No.3	-	-	-	-	++	+	-
(総合判定)	-	-	-	-	++	+	-

実施例1～4と同様に試験を行った。また、ブランクテストとして熱酸強性試験を添加しないでテストを行った。結果を第3表にまとめて示した。

特開平2-153811 (12)

第1表 熱安定性試験の製造条件及び製品の性状

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
水 (部)	400	600	200	600	600	600	100
水酸化アルカリ水溶液 (部)	50	100	410	100	...	120	920
遊離塩素 (mol/l) HCl	0.21	0.23	0.95	0.22	0.22	0.23	1.15
遊離塩素：アルカリ金属 (モル比)	1:2.0	1:3.8	1:3.9	1:4.0	...	1:4.2	1:4.2
アルカリの濃度	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	...	7.74 ± 1.3	NaOH
中和後の濃度	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
乾燥後の性状	0.29	0.29	1.16	0.31	1.41
アルカリ金属 (モル比)	0.075	0.16	0.87	0.42	1.60
乾燥後の性状	1:1.1	1:2.7	1:3.2	1:3.4	1:4.9
同一遊離後の性状	4.5	6.7	6.2	6.3	3.2	7.2	7.1
	4.5	6.7	6.2	6.2	3.2	5.0	7.1

注) #1(熱安定性試験の図形分)は、に対する遊離塩素のモル比

#2 N/57 モニター水を使用

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によって得られる熱膨張性黒鉛はアルカリ金属によってpHがほぼ4.5以上に制御されているので、その経時変化が少なく、水性ペイントなど酸性物質により安定性を損われやすい製品に直接添加できるという効用がある。

更に、ポリオレフィン等の成型加工時に加工設備の腐蝕を引き起こしにくいことから有利に使用できる。

特許出願人 日本化成株式会社
代理人 弁理士 小松 秀 岳
代理人 弁理士 旭 宏
代理人 弁理士 加々美 紀雄